

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06136049
 PUBLICATION DATE : 17-05-94

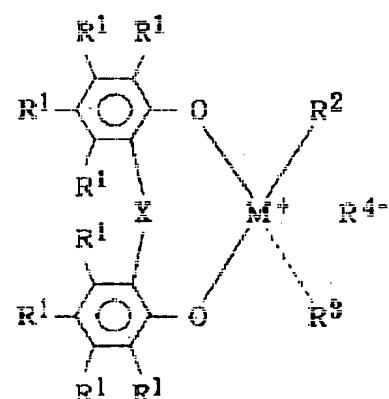
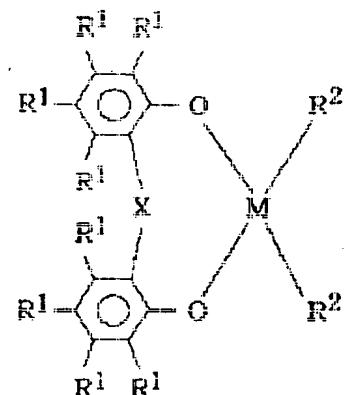
APPLICATION DATE : 30-10-92
 APPLICATION NUMBER : 04293119

APPLICANT : MITSUBISHI KASEI CORP;

INVENTOR : SHIMIZU FUMIHIKO;

INT.CL. : C08F 10/00 C08F 4/655

TITLE : CATALYST FOR POLYMERIZATION OF
 OLEFIN AND PRODUCTION OF
 OLEFIN POLYMER



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a catalyst for polymerization of olefin capable of providing a polymer having a wide molecular weight distribution and good moldability by bringing a transition metal compound having a specific structure into contact with a transition metal compound other than metallocene, a silicic acid salt, a lanthanoid compound, a clay (mineral) and an organoaluminum compound.

CONSTITUTION: An olefin is subjected to homopolymerization or copolymerization using a catalyst for polymerization obtained by bringing 4 components of (A) a transition metal compound expressed by formula I [M is a metal of the group III, IV, V or VI of long period form of the periodic table; X is methylene, alkylidene or S; R¹ and R² are H, halogen, silicon-containing group, (substituted) 1-20C hydrocarbon, alkoxy, etc.] or formula II [R³ is neutral ligand coordinated with M; R⁴⁻ is counter anion capable of stabilizing metal cation], (B) a transition metal compound other than metallocene, (C) one or more kinds of a silicic acid salt, a lanthanoid compound, clay, clay mineral and an ion exchangeable layer compound and (D) an organoaluminum compound into contact with each other in the presence of (E) an organoaluminum compound to provide the objective olefin polymer having wide molecular weight distribution and good moldability.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(10) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-136049

(43) 公開日 平成6年(1994)5月17日

(51) Int. Cl.

C 08 F 10/00
G 03 F

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

M F G

9053-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特開平4-293119	(71) 出願人	000005968 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成4年(1992)10月30日	(72) 発明者	菅 慎徳 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	丸山 康夫 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	磯部 英二 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 曜司
			最終頁に続く

(54) 【発明の名稱】 オレフィン重合用触媒及びオレフィン重合体の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 特定の構造を有する遷移金属化合物、メタロセンでない遷移金属化合物、珪酸塩、ランタノイド化合物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物を接触して得られる重合用触媒及び、該触媒を用いて、必要に応じて有機アルミニウム化合物を添加してオレフィンを重合する、オレフィン重合体の製造方法。

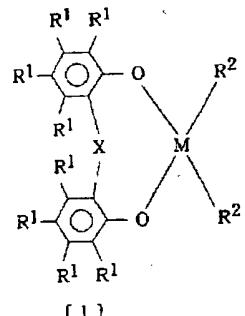
【効果】 本発明方法によれば、優れた重合活性を有し、しかも分子量分布が広く、成形性に優れたオレフィン重合体の製造方法が提供される。

(2)

2

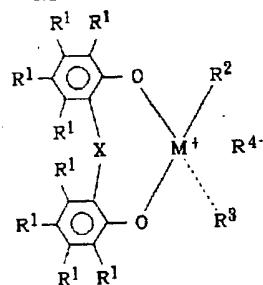
【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] 下記一般式 [1] または [2] で*



*表わされる遷移金属化合物

【化1】



([1] 及び [2] 式中、Mは長周期表第3, 4, 5, 6族の金属であり、Xはメチレン基、アルキリデン基または硫黄原子、各R¹、R²は、同一または異なつてもよい水素、ハロゲン、珪素含有基、ハロゲン置換基を有していてもよい炭素数が1～20の炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基またはチオアルコキシ基を表し、R³はMに配位する中性の配位子であり、R⁴は、上記一般式 [2] 中の金属カチオンを安定化させることのできる対アニオンを示す。)

[B] メタロセンでない遷移金属化合物（ただし、上記一般式 [1], [2] で表わされる遷移金属化合物は除く）

[C] ケイ酸塩、ランタノイド化合物、粘土、粘土鉱物およびイオン交換性層状化合物からなる群から選ばれた1種以上 [D] 有機アルミニウム化合物の4成分を接触して得られるオレフィン重合用触媒。

【請求項2】 請求項第1項に記載の触媒及び必要に応じて [E] 有機アルミニウム化合物の存在下、オレフィンを単独重合または共重合させることを特徴とするオレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はオレフィン重合用触媒及びこの触媒を用いたオレフィン重合方法に関し、さらに詳しくは優れた重合活性を有し、しかも分子量が広いオレフィン（共）重合体を与えることができるようなオレフィン重合用触媒及びこの触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来よりオレフィン重合体、たとえばエチレン重合体またはエチレン・ α -オレフィン共重合体を製造するための触媒として、チタン化合物と有機アルミニウム化合物とから成る、いわゆるチーグラー型触媒が知られている。ところが、該触媒で得られるオレフィ

ン重合体は一般に、分子量分布及び組成分布が広く、特に共重合を行なった場合に表面非粘着性や透明性が劣っていた。

【0003】 一方、新しいオレフィン重合用触媒としてメタロセン系化合物及びアルミニキサンから成る触媒を用いたオレフィン重合体の製造方法が最近、提案されている。これとは別に、2, 2'-チオビス(6-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)チタニウムジクロライド等の、メタロセンではないチタン、ジルコニウム錯体とメチルアルミニキサンから成る触媒がオレフィンの重合触媒として作用することが知られている (Makromol. Chem., Rapid. Commun. 10, 349 (1989))。この触媒を用いて得られるオレフィン（共）重合体は通常、分子量分布及び組成分布が狭いという特徴を有している。しかし、用途によっては分子量分布が広く、成形性に優れたオレフィン重合体が望まれていた。また、該触媒を用いて充分な活性を得るために多量のアルミニキサンを必要とするため、最終的に得られた重合体中より触媒残渣を除去する必要があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は優れた重合活性を有し、しかも分子量分布が広く成形性に優れるというオレフィン重合体を得ることができるようなオレフィン重合用触媒及びこの触媒を用いたオレフィン重合方法を提供することにある。

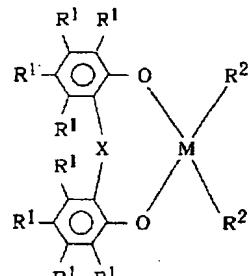
【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決すべく銳意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は [A] 下記一般式 [1] または [2] で表わされる遷移金属化合物

【0006】

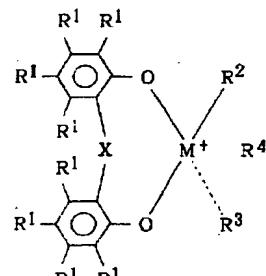
【化2】

3



[1]

4

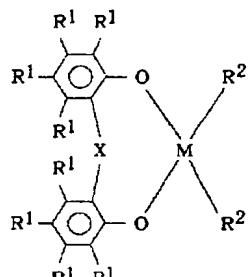


[2]

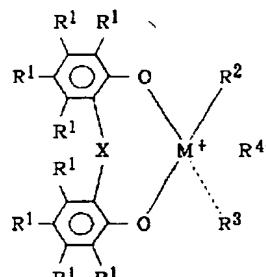
【0007】 ([1] 及び [2] 式中、Mは長周期表第3, 4, 5, 6族の金属であり、Xはメチレン基、アルキリデン基または硫黄原子、各R¹、R²は、同一または異なっていてもよい水素、ハロゲン、珪素含有基、ハロゲン置換基を有していてもよい炭素数が1～20の炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基またはチオアルコキシ基を表し、R³はMに配位する中性の配位子であり、R⁴⁻は、上記一般式 [2] 中の金属カチオンを安定化させることのできる対アニオンを示す。)

【B】メタロセンでない遷移金属化合物（ただし、上記一般式 [1], [2] で表わされる遷移金属化合物は除く）

*



[1]



[2]

【0010】 ([1] 及び [2] 式中、Mは長周期表第3, 4, 5, 6族の金属であり、Xはメチレン基、アルキリデン基または硫黄原子、各R¹、R²は、同一または異なっていてもよい水素、ハロゲン、珪素含有基、ハロゲン置換基を有していてもよい炭素数が1～20の炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基を表し、R³はMに配位する中性の配位子であり、R⁴⁻は、上記一般式 [2] 中の金属カチオンを安定化させることのできる対アニオンを示す。）上記一般式 [1] または [2] 中、Mはスカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、トリウム、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モルブデン、タングステン等の長周期表の第3, 4, 5, 6族の金属であり、特にチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが好ましい。Xはメチレン基、エチリ

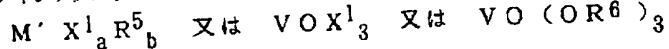
40

デン、プロピリデン等のアルキリデン基または硫黄原子、R¹、R²は同一または異なっていてもよい水素、フッ素、塩素、臭素、要素等のハロゲン、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル基等の珪素含有基、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、ベンチル、イソベンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、フェニル、トリル、クロロメチル、クロロエチル基等のハロゲン基を有していてもよい炭素数1ないし20の炭化水素基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ペンタメチルフェノキシ基等のアリールオキシ基、アミド、ジメチルアミド、ビス（トリメチルシリル）アミド基等のアミド基、メチルチオアルコキシ、フェニルチオアルコキシ基等のチオアルコキシ基等があげられる。

【0011】また、R¹ どうしが相互に結合して環を形成してもよい。具体的には、メチレン基、エチレン基のようなアルキレン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソブリデン基、フェニルメチリデン基、ジフェニルメチリデン基等のアルキリデン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジプロピルシリレン基、ジイソプロピルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルエチルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、メチルイソブロピルシリレン基、メチルーセーブチルシリレン基等の環状官能基、ジメチルケルミレン基、ジエチルケルミレン基等のケルマニウム含有基、アミン、ホスフィン等が挙げられる。

〔0012〕更に、式〔1〕においてはR²が相互に結合して「配位子」を形成してもよい。このようなR²の具体例としては、O—CH₂—O⁺、O⁺—CH₂—CH₂—O⁺、O⁺—(C₆H₅)₂—O⁺等があげられる。R³はテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、トリメチルホスフィン等のホスフィン類、トリメチルアミン等のアミン類等のMに配位する中性の配位子であり、R⁴は、テトラフェニルボレート、テトラ(p-トリル)ボレート、カルバドテカボレート、ジカルバウンデカボレート、ヘキサフルオロホスフェート等の上記一般式〔2〕中の金属カチオンを安定化させることのできる対アニオンを示す。

〔0013〕式〔1〕の具体例としては、2, 2'-メチレン-4, 4', 6, 6'-テトラ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムジクロライド、2, 2'-メチレン-4, 4'-ジメチル-6, 6'-ジ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムジクロライド、2, 2'-イソブチリデン-4, 4', 6, 6'-テトラメチルジフェノキシチタニウムジクロライド、2, 2'-チオ-4, 4'-ジメチル-6, 6'-ジ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムジクロライド、2, 2'-チオ-4, 4'-ジメチル-6, 6'-ジ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムジクロライド、2, 2'-イソブチリデン-4, 4', 6, 6'-テトラメチルジフェノキシチタニウムジクロライド、2, 2'-メチレン-4, 4', 6, 6'-テトラ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムジメチル、2, 2'-メチレン-4, 4', 6, 6'-テトラ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムジメチル、2, 2'-メチレン-4, 4', 6, 6'-テトラ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムジメチルアミド、2, 2'-メチレン-4, 4', 6, 6'-テトラ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムビス(ジメチルアミド)



〔0017〕で表わされる化合物が使用できる。ここで M' は4族、5族又は6族の遷移金属原子であり、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン等があげられる。 X' はハロゲン原子を示し、 R^5

*ミド)、2, 2' -メチレン-4, 4', 6, 6' -テトラ- τ -ブチルジフェノキシチタニウムビス(メチルチオラート)、2, 2' -メチレン-4, 4', 6, 6' -テトラ- τ -ブチルジフェノキシチタニウム(カ²-1, 2-ベンゼンジオキサイド)等があげられる。

【0014】また、式[2]の具体例としては、2, 2' -メチレン-4, 4', 6, 6' -テトラ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムクロライドテトラフェニルボレート、2, 2' -メチレン-4, 4' -ジメチル-6, 6' -ジ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムクロライドテトラフェニルボレート、2, 2' -イソブチリデン-4, 4', 6, 6' -テトラメチルジフェノキシチタニウムクロライドテトラフェニルボレート、2, 2' -チオ-4, 4' -ジメチル-6, 6' -*t*-ブチルジフェノキシチタニウムクロライドテトラフェニルボレート、2, 2' -チオ-4, 4' -ジメチル-6, 6' -ジ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムクロライドテトラフェニルボレート、2, 2' -イソブチリデン-4, 4', 6, 6' -テトラメチルジフェノキシチタニウムクロライドテトラフェニルボレート、2, 2' -メチレン-4, 4', 6, 6' -テトラ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムメチルテトラフェニルボレート、2, 2' -メチレン-4, 4', 6, 6' -テトラ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムメトキサイドテトラフェニルボレート、2, 2' -メチレン-4, 4', 6, 6' -テトラ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムジチルアミドテトラフェニルボレート、2, 2' -メチレン-4, 4', 6, 6' -テトラ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムメチルチオラートテトラフェニルボレート等、またこれらの化合物のテトラヒドロフラン錫体等があげられる。

〔0015〕また、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物等の他の第3、4、5、6族金属化合物についても、上記と同様の化合物が挙げられる。更にこれらの化合物の混合物を用いてもよい。一方、〔B〕メタロセンでない遷移金属化合物（ただし、上記一般式〔1〕、

[2] で表わされる遷移金属化合物は除く) としては、従来、公知のチーグラー・ナッタ型触媒の遷移金属化合物が使用できる。この遷移金属化合物成分 [B] としては、例えば下記一般式

は、別入は1品 182

[601]

又は $VO(O\cdot R^6)_3$

は水素原子、炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シクロアルキルオキシ基を示す。R⁶ は炭化水素基を示す。また、a、b は、M' の値数を p とした時に、a+b=p を満たさない数である。

50 [0018] これらの具体的な例としては $TiCl_3$,

7

8

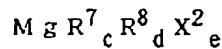
TiCl₄, TiBr₄, TiI₄, Ti(OC₂H₅)₂Cl₂, Ti(OC₂H₅)₂Cl₁, Ti(OC₃H₇)₂Cl, Ti(OC₄H₉)₂Cl, Ti(OC₅H₁₃)₂Cl, Ti(OC₆H₁₇)₂Cl, Ti(OC₂H₅)₄, ZrCl₄, Zr(OC₂H₅)Cl₃, Zr(OC₂H₅)₂Cl₂, Zr(OC₂H₅)₃Cl, Zr(OC₂H₅)₄, Zr(OC₄H₉)Cl₃, Zr(OC₆H₁₃)Cl₃, HfCl₄, Hf(OC₂H₅)Cl₃, Hf(OC₂H₅)₂Cl₂, Hf(OC₂H₅)₃Cl, Hf(OC₄H₉)Cl₃, Hf(OC₆H₁₃)Cl₃, NbF₅, NbCl₅, NbBr₅, NbI₅, TaF₅, TaCl₅, TaBr₅, TaI₅, MoCl₅, MoBr₅, WC₁₄, WB₆, CrCl₃ 等が挙げられる。

【0019】一方、バナジウム化合物の例としてはVC₁₄, VCl₄, VOCl₃, VO(OC₂H₅)₂, およびVO(OC₄H₉)₂等を挙げることができる。更に必要であれば、これら遷移金属化合物を複数、混合して用いることもできる。また、遷移金属化合物成分【B】としては従来、公知の遷移金属化合物をマグネシウム化合物に担持したものも好適に使用できる。特に好ましくはチタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分とし、必要に応じて電子供与性化合物を含有しているものが用いられる。これは(a)マグネシウム化合物、(b)チタン化合物及び必要に応じて(c)電子供与性化合物を接触させることにより調製される。

【0020】ここで用いられるマグネシウム化合物(a)としては一般式

【0021】

【化5】



【0022】(式中、R⁷, R⁸は炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルオキシ基、又は水素原子を示し、R⁷, R⁸は同じであっても、異なっていても良い。また、X²はハロゲン原子を示し、c+d+c-2となるようにc, d, eは選ばれる。)で表わされる化合物が使用される。具体的にはMg(CH₃)₂, Mg(C₂H₅)₂, Mg(C₃H₇)₂, Mg(C₄H₉)₂, Mg(C₆H₁₃)₂, Mg(C₈H₁₇)₂, Mg(C₁₀H₂₁)₂, Mg(C₁₂H₂₅)₂, Mg(C₁₄H₂₉)₂, Mg(C₁₆H₃₃)₂, Mg(C₁₈H₃₇)₂, Mg(C₂₀H₄₁)₂, Mg(C₂₂H₄₅)₂, Mg(C₂₄H₄₉)₂, Mg(C₂₆H₅₃)₂, Mg(C₂₈H₅₇)₂, Mg(C₃₀H₆₁)₂, Mg(C₃₂H₆₅)₂, Mg(C₃₄H₆₉)₂, Mg(C₃₆H₇₃)₂, Mg(C₃₈H₇₇)₂, Mg(C₄₀H₈₁)₂, Mg(C₄₂H₈₅)₂, Mg(C₄₄H₈₉)₂, Mg(C₄₆H₉₃)₂, Mg(C₄₈H₉₇)₂, Mg(C₅₀H₁₀₁)₂, Mg(C₅₂H₁₀₅)₂, Mg(C₅₄H₁₀₉)₂, Mg(C₅₆H₁₁₃)₂, Mg(C₅₈H₁₁₇)₂, Mg(C₆₀H₁₂₁)₂, Mg(C₆₂H₁₂₅)₂, Mg(C₆₄H₁₂₉)₂, Mg(C₆₆H₁₃₃)₂, Mg(C₆₈H₁₃₇)₂, Mg(C₇₀H₁₄₁)₂, Mg(C₇₂H₁₄₅)₂, Mg(C₇₄H₁₄₉)₂, Mg(C₇₆H₁₅₃)₂, Mg(C₇₈H₁₅₇)₂, Mg(C₈₀H₁₆₁)₂, Mg(C₈₂H₁₆₅)₂, Mg(C₈₄H₁₆₉)₂, Mg(C₈₆H₁₇₃)₂, Mg(C₈₈H₁₇₇)₂, Mg(C₉₀H₁₈₁)₂, Mg(C₉₂H₁₈₅)₂, Mg(C₉₄H₁₈₉)₂, Mg(C₉₆H₁₉₃)₂, Mg(C₉₈H₁₉₇)₂, Mg(C₁₀₀H₂₀₁)₂, Mg(C₁₀₂H₂₀₅)₂, Mg(C₁₀₄H₂₀₉)₂, Mg(C₁₀₆H₂₁₃)₂, Mg(C₁₀₈H₂₁₇)₂, Mg(C₁₁₀H₂₂₁)₂, Mg(C₁₁₂H₂₂₅)₂, Mg(C₁₁₄H₂₂₉)₂, Mg(C₁₁₆H₂₃₃)₂, Mg(C₁₁₈H₂₃₇)₂, Mg(C₁₂₀H₂₄₁)₂, Mg(C₁₂₂H₂₄₅)₂, Mg(C₁₂₄H₂₄₉)₂, Mg(C₁₂₆H₂₅₃)₂, Mg(C₁₂₈H₂₅₇)₂, Mg(C₁₃₀H₂₆₁)₂, Mg(C₁₃₂H₂₆₅)₂, Mg(C₁₃₄H₂₆₉)₂, Mg(C₁₃₆H₂₇₃)₂, Mg(C₁₃₈H₂₇₇)₂, Mg(C₁₄₀H₂₈₁)₂, Mg(C₁₄₂H₂₈₅)₂, Mg(C₁₄₄H₂₈₉)₂, Mg(C₁₄₆H₂₉₃)₂, Mg(C₁₄₈H₂₉₇)₂, Mg(C₁₅₀H₃₀₁)₂, Mg(C₁₅₂H₃₀₅)₂, Mg(C₁₅₄H₃₀₉)₂, Mg(C₁₅₆H₃₁₃)₂, Mg(C₁₅₈H₃₁₇)₂, Mg(C₁₆₀H₃₂₁)₂, Mg(C₁₆₂H₃₂₅)₂, Mg(C₁₆₄H₃₂₉)₂, Mg(C₁₆₆H₃₃₃)₂, Mg(C₁₆₈H₃₃₇)₂, Mg(C₁₇₀H₃₄₁)₂, Mg(C₁₇₂H₃₄₅)₂, Mg(C₁₇₄H₃₄₉)₂, Mg(C₁₇₆H₃₅₃)₂, Mg(C₁₇₈H₃₅₇)₂, Mg(C₁₈₀H₃₆₁)₂, Mg(C₁₈₂H₃₆₅)₂, Mg(C₁₈₄H₃₆₉)₂, Mg(C₁₈₆H₃₇₃)₂, Mg(C₁₈₈H₃₇₇)₂, Mg(C₁₉₀H₃₈₁)₂, Mg(C₁₉₂H₃₈₅)₂, Mg(C₁₉₄H₃₈₉)₂, Mg(C₁₉₆H₃₉₃)₂, Mg(C₁₉₈H₃₉₇)₂, Mg(C₂₀₀H₄₀₁)₂, Mg(C₂₀₂H₄₀₅)₂, Mg(C₂₀₄H₄₀₉)₂, Mg(C₂₀₆H₄₁₃)₂, Mg(C₂₀₈H₄₁₇)₂, Mg(C₂₁₀H₄₂₁)₂, Mg(C₂₁₂H₄₂₅)₂, Mg(C₂₁₄H₄₂₉)₂, Mg(C₂₁₆H₄₃₃)₂, Mg(C₂₁₈H₄₃₇)₂, Mg(C₂₂₀H₄₄₁)₂, Mg(C₂₂₂H₄₄₅)₂, Mg(C₂₂₄H₄₄₉)₂, Mg(C₂₂₆H₄₅₃)₂, Mg(C₂₂₈H₄₅₇)₂, Mg(C₂₃₀H₄₆₁)₂, Mg(C₂₃₂H₄₆₅)₂, Mg(C₂₃₄H₄₆₉)₂, Mg(C₂₃₆H₄₇₃)₂, Mg(C₂₃₈H₄₇₇)₂, Mg(C₂₄₀H₄₈₁)₂, Mg(C₂₄₂H₄₈₅)₂, Mg(C₂₄₄H₄₈₉)₂, Mg(C₂₄₆H₄₉₃)₂, Mg(C₂₄₈H₄₉₇)₂, Mg(C₂₅₀H₅₀₁)₂, Mg(C₂₅₂H₅₀₅)₂, Mg(C₂₅₄H₅₀₉)₂, Mg(C₂₅₆H₅₁₃)₂, Mg(C₂₅₈H₅₁₇)₂, Mg(C₂₆₀H₅₂₁)₂, Mg(C₂₆₂H₅₂₅)₂, Mg(C₂₆₄H₅₂₉)₂, Mg(C₂₆₆H₅₃₃)₂, Mg(C₂₆₈H₅₃₇)₂, Mg(C₂₇₀H₅₄₁)₂, Mg(C₂₇₂H₅₄₅)₂, Mg(C₂₇₄H₅₄₉)₂, Mg(C₂₇₆H₅₅₃)₂, Mg(C₂₇₈H₅₅₇)₂, Mg(C₂₈₀H₅₆₁)₂, Mg(C₂₈₂H₅₆₅)₂, Mg(C₂₈₄H₅₆₉)₂, Mg(C₂₈₆H₅₇₃)₂, Mg(C₂₈₈H₅₇₇)₂, Mg(C₂₉₀H₅₈₁)₂, Mg(C₂₉₂H₅₈₅)₂, Mg(C₂₉₄H₅₈₉)₂, Mg(C₂₉₆H₅₉₃)₂, Mg(C₂₉₈H₅₉₇)₂, Mg(C₃₀₀H₆₀₁)₂, Mg(C₃₀₂H₆₀₅)₂, Mg(C₃₀₄H₆₀₉)₂, Mg(C₃₀₆H₆₁₃)₂, Mg(C₃₀₈H₆₁₇)₂, Mg(C₃₁₀H₆₂₁)₂, Mg(C₃₁₂H₆₂₅)₂, Mg(C₃₁₄H₆₂₉)₂, Mg(C₃₁₆H₆₃₃)₂, Mg(C₃₁₈H₆₃₇)₂, Mg(C₃₂₀H₆₄₁)₂, Mg(C₃₂₂H₆₄₅)₂, Mg(C₃₂₄H₆₄₉)₂, Mg(C₃₂₆H₆₅₃)₂, Mg(C₃₂₈H₆₅₇)₂, Mg(C₃₃₀H₆₆₁)₂, Mg(C₃₃₂H₆₆₅)₂, Mg(C₃₃₄H₆₆₉)₂, Mg(C₃₃₆H₆₇₃)₂, Mg(C₃₃₈H₆₇₇)₂, Mg(C₃₄₀H₆₈₁)₂, Mg(C₃₄₂H₆₈₅)₂, Mg(C₃₄₄H₆₈₉)₂, Mg(C₃₄₆H₆₉₃)₂, Mg(C₃₄₈H₆₉₇)₂, Mg(C₃₅₀H₇₀₁)₂, Mg(C₃₅₂H₇₀₅)₂, Mg(C₃₅₄H₇₀₉)₂, Mg(C₃₅₆H₇₁₃)₂, Mg(C₃₅₈H₇₁₇)₂, Mg(C₃₆₀H₇₂₁)₂, Mg(C₃₆₂H₇₂₅)₂, Mg(C₃₆₄H₇₂₉)₂, Mg(C₃₆₆H₇₃₃)₂, Mg(C₃₆₈H₇₃₇)₂, Mg(C₃₇₀H₇₄₁)₂, Mg(C₃₇₂H₇₄₅)₂, Mg(C₃₇₄H₇₄₉)₂, Mg(C₃₇₆H₇₅₃)₂, Mg(C₃₇₈H₇₅₇)₂, Mg(C₃₈₀H₇₆₁)₂, Mg(C₃₈₂H₇₆₅)₂, Mg(C₃₈₄H₇₆₉)₂, Mg(C₃₈₆H₇₇₃)₂, Mg(C₃₈₈H₇₇₇)₂, Mg(C₃₉₀H₇₈₁)₂, Mg(C₃₉₂H₇₈₅)₂, Mg(C₃₉₄H₇₈₉)₂, Mg(C₃₉₆H₇₉₃)₂, Mg(C₃₉₈H₇₉₇)₂, Mg(C₄₀₀H₈₀₁)₂, Mg(C₄₀₂H₈₀₅)₂, Mg(C₄₀₄H₈₀₉)₂, Mg(C₄₀₆H₈₁₃)₂, Mg(C₄₀₈H₈₁₇)₂, Mg(C₄₁₀H₈₂₁)₂, Mg(C₄₁₂H₈₂₅)₂, Mg(C₄₁₄H₈₂₉)₂, Mg(C₄₁₆H₈₃₃)₂, Mg(C₄₁₈H₈₃₇)₂, Mg(C₄₂₀H₈₄₁)₂, Mg(C₄₂₂H₈₄₅)₂, Mg(C₄₂₄H₈₄₉)₂, Mg(C₄₂₆H₈₅₃)₂, Mg(C₄₂₈H₈₅₇)₂, Mg(C₄₃₀H₈₆₁)₂, Mg(C₄₃₂H₈₆₅)₂, Mg(C₄₃₄H₈₆₉)₂, Mg(C₄₃₆H₈₇₃)₂, Mg(C₄₃₈H₈₇₇)₂, Mg(C₄₄₀H₈₈₁)₂, Mg(C₄₄₂H₈₈₅)₂, Mg(C₄₄₄H₈₈₉)₂, Mg(C₄₄₆H₈₉₃)₂, Mg(C₄₄₈H₈₉₇)₂, Mg(C₄₅₀H₉₀₁)₂, Mg(C₄₅₂H₉₀₅)₂, Mg(C₄₅₄H₉₀₉)₂, Mg(C₄₅₆H₉₁₃)₂, Mg(C₄₅₈H₉₁₇)₂, Mg(C₄₆₀H₉₂₁)₂, Mg(C₄₆₂H₉₂₅)₂, Mg(C₄₆₄H₉₂₉)₂, Mg(C₄₆₆H₉₃₃)₂, Mg(C₄₆₈H₉₃₇)₂, Mg(C₄₇₀H₉₄₁)₂, Mg(C₄₇₂H₉₄₅)₂, Mg(C₄₇₄H₉₄₉)₂, Mg(C₄₇₆H₉₅₃)₂, Mg(C₄₇₈H₉₅₇)₂, Mg(C₄₈₀H₉₆₁)₂, Mg(C₄₈₂H₉₆₅)₂, Mg(C₄₈₄H₉₆₉)₂, Mg(C₄₈₆H₉₇₃)₂, Mg(C₄₈₈H₉₇₇)₂, Mg(C₄₉₀H₉₈₁)₂, Mg(C₄₉₂H₉₈₅)₂, Mg(C₄₉₄H₉₈₉)₂, Mg(C₄₉₆H₉₉₃)₂, Mg(C₄₉₈H₉₉₇)₂, Mg(C₅₀₀H₁₀₀₁)₂, Mg(C₅₀₂H₁₀₀₅)₂, Mg(C₅₀₄H₁₀₀₉)₂, Mg(C₅₀₆H₁₀₁₃)₂, Mg(C₅₀₈H₁₀₁₇)₂, Mg(C₅₁₀H₁₀₂₁)₂, Mg(C₅₁₂H₁₀₂₅)₂, Mg(C₅₁₄H₁₀₂₉)₂, Mg(C₅₁₆H₁₀₃₃)₂, Mg(C₅₁₈H₁₀₃₇)₂, Mg(C₅₂₀H₁₀₄₁)₂, Mg(C₅₂₂H₁₀₄₅)₂, Mg(C₅₂₄H₁₀₄₉)₂, Mg(C₅₂₆H₁₀₅₃)₂, Mg(C₅₂₈H₁₀₅₇)₂, Mg(C₅₃₀H₁₀₆₁)₂, Mg(C₅₃₂H₁₀₆₅)₂, Mg(C₅₃₄H₁₀₆₉)₂, Mg(C₅₃₆H₁₀₇₃)₂, Mg(C₅₃₈H₁₀₇₇)₂, Mg(C₅₄₀H₁₀₈₁)₂, Mg(C₅₄₂H₁₀₈₅)₂, Mg(C₅₄₄H₁₀₈₉)₂, Mg(C₅₄₆H₁₀₉₃)₂, Mg(C₅₄₈H₁₀₉₇)₂, Mg(C₅₅₀H₁₁₀₁)₂, Mg(C₅₅₂H₁₁₀₅)₂, Mg(C₅₅₄H₁₁₀₉)₂, Mg(C₅₅₆H₁₁₁₃)₂, Mg(C₅₅₈H₁₁₁₇)₂, Mg(C₅₆₀H₁₁₂₁)₂, Mg(C₅₆₂H₁₁₂₅)₂, Mg(C₅₆₄H₁₁₂₉)₂, Mg(C₅₆₆H₁₁₃₃)₂, Mg(C₅₆₈H₁₁₃₇)₂, Mg(C₅₇₀H₁₁₄₁)₂, Mg(C₅₇₂H₁₁₄₅)₂, Mg(C₅₇₄H₁₁₄₉)₂, Mg(C₅₇₆H₁₁₅₃)₂, Mg(C₅₇₈H₁₁₅₇)₂, Mg(C₅₈₀H₁₁₆₁)₂, Mg(C₅₈₂H₁₁₆₅)₂, Mg(C₅₈₄H₁₁₆₉)₂, Mg(C₅₈₆H₁₁₇₃)₂, Mg(C₅₈₈H₁₁₇₇)₂, Mg(C₅₉₀H₁₁₈₁)₂, Mg(C₅₉₂H₁₁₈₅)₂, Mg(C₅₉₄H₁₁₈₉)₂, Mg(C₅₉₆H₁₁₉₃)₂, Mg(C₅₉₈H₁₁₉₇)₂, Mg(C₆₀₀H₁₂₀₁)₂, Mg(C₆₀₂H₁₂₀₅)₂, Mg(C₆₀₄H₁₂₀₉)₂, Mg(C₆₀₆H₁₂₁₃)₂, Mg(C₆₀₈H₁₂₁₇)₂, Mg(C₆₁₀H₁₂₂₁)₂, Mg(C₆₁₂H₁₂₂₅)₂, Mg(C₆₁₄H₁₂₂₉)₂, Mg(C₆₁₆H₁₂₃₃)₂, Mg(C₆₁₈H₁₂₃₇)₂, Mg(C₆₂₀H₁₂₄₁)₂, Mg(C₆₂₂H₁₂₄₅)₂, Mg(C₆₂₄H₁₂₄₉)₂, Mg(C₆₂₆H₁₂₅₃)₂, Mg(C₆₂₈H₁₂₅₇)₂, Mg(C₆₃₀H₁₂₆₁)₂, Mg(C₆₃₂H₁₂₆₅)₂, Mg(C₆₃₄H₁₂₆₉)₂, Mg(C₆₃₆H₁₂₇₃)₂, Mg(C₆₃₈H₁₂₇₇)₂, Mg(C₆₄₀H₁₂₈₁)₂, Mg(C₆₄₂H₁₂₈₅)₂, Mg(C₆₄₄H₁₂₈₉)₂, Mg(C₆₄₆H₁₂₉₃)₂, Mg(C₆₄₈H₁₂₉₇)₂, Mg(C₆₅₀H₁₃₀₁)₂, Mg(C₆₅₂H₁₃₀₅)₂, Mg(C₆₅₄H₁₃₀₉)₂, Mg(C₆₅₆H₁₃₁₃)₂, Mg(C₆₅₈H₁₃₁₇)₂, Mg(C₆₆₀H₁₃₂₁)₂, Mg(C₆₆₂H₁₃₂₅)₂, Mg(C₆₆₄H₁₃₂₉)₂, Mg(C₆₆₆H₁₃₃₃)₂, Mg(C₆₆₈H₁₃₃₇)₂, Mg(C₆₇₀H₁₃₄₁)₂, Mg(C₆₇₂H₁₃₄₅)₂, Mg(C₆₇₄H₁₃₄₉)₂, Mg(C₆₇₆H₁₃₅₃)₂, Mg(C₆₇₈H₁₃₅₇)₂, Mg(C₆₈₀H₁₃₆₁)₂, Mg(C₆₈₂H₁₃₆₅)₂, Mg(C₆₈₄H₁₃₆₉)₂, Mg(C₆₈₆H₁₃₇₃)₂, Mg(C₆₈₈H₁₃₇₇)₂, Mg(C₆₉₀H₁₃₈₁)₂, Mg(C₆₉₂H₁₃₈₅)₂, Mg(C₆₉₄H₁₃₈₉)₂, Mg(C₆₉₆H₁₃₉₃)₂, Mg(C₆₉₈H₁₃₉₇)₂, Mg(C₇₀₀H₁₄₀₁)₂, Mg(C₇₀₂H₁₄₀₅)₂, Mg(C₇₀₄H₁₄₀₉)₂, Mg(C₇₀₆H₁₄₁₃)₂, Mg(C₇₀₈H₁₄₁₇)₂, Mg(C₇₁₀H₁₄₂₁)₂, Mg(C₇₁₂H₁₄₂₅)₂, Mg(C₇₁₄H₁₄₂₉)₂, Mg(C₇₁₆H₁₄₃₃)₂, Mg(C₇₁₈H₁₄₃₇)₂, Mg(C₇₂₀H₁₄₄₁)₂, Mg(C₇₂₂H₁₄₄₅)₂, Mg(C₇₂₄H₁₄₄₉)₂, Mg(C₇₂₆H₁₄₅₃)₂, Mg(C₇₂₈H₁₄₅₇)₂, Mg(C₇₃₀H₁₄₆

(6)

10

9

に、新たに水を添加吸着させたり、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。また単独で用いても、2種以上のケイ酸塩を混合して用いても良い。

【0027】形状は任意のものが用いられるが、水銀圧入法で測定された半径20Å以上の細孔容積が0.1c c/g以上のものが好ましく用いられる。具体的には、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸アルミニウム等のケイ酸塩や、また、カンラン石、鉄カンラン石等のカンラン石群、ザクロ石等のザクロ石群、フェナサイト、ケイア鉛鉱等のフェナサイト群、ジルコン、ケイ酸三石灰、メリライト、ゲーレナイト、ベニト石、緑柱石、コージエライト、また、エンスタタイト、シソ輝石、透輝石、リチウム輝石、パラ輝石、ケイ灰石等の輝石群、直セン石、透角セン石、陽起石等の角セン石群、正長石、ソーダ長石、パリウム長石、灰長石等の長石群、ソーダライト、ノーゼライト等のソーダライト群、ホウフッ石、ソーダフッ石等をあげることができる。

【0028】一方、ランタノイド化合物としては好ましくはランタノイドのカチオンとアニオンとから成る化合物が用いられ、酸化ランタン、硫化ランタン、フッ化ランタン、塩化ランタン、臭化ランタンセリウム、ヨウ化ランタン、水酸化ランタン、硝酸ランタン、亜硝酸ランタンのような無機塩及び硫酸ランタン、炭酸ランタン、シュウ酸ランタン、シアノ化ランタンなどによる複塩、酢酸ランタン、ランタントリメトキサイド、ランタントリエトキサイド、ランタントリイソプロポキサイドのような有機物を含む塩などがあげられる。また、セリウム、プラセオジウム、ネオジム、サマリウム、ユーロビウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムについても、対応する化合物をあげることができる。これらの化合物のうち、酸化物もくしは塩化物が特に好ましく用いられる。

【0029】本発明において、【C】成分として好ましくは粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物を用いる。粘土は通常粘土鉱物を主成分として構成される。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、イオン交換性層状化合物は、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンが交換可能なものをいう。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物の例は天然産のものに限らず、人工合成物も好適に使用できる。具体的には、粘土、粘土鉱物、また、六方最密パッキング型、アンチモン型、CdCl₂型、CdI₂型等の層状の結晶構造を有するイオン結合性化合物等を例示することができる。【C】成分のうち、粘土または粘土鉱物の具体例としては、カチオ

ン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフエン、ヒシングル石、パイロフィライト、タルク、ウンモン群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リヨクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト等が挙げられる。イオン交換性層状化合物の具体例としては、 $\alpha-Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $\alpha-Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\gamma-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(NH_4PO_4)_2 \cdot H_2O$ 等の多価金属の結晶性酸性塩があげられる。

【0030】また、上記の具体例の物質に化学処理を施すことも好適に行われる。ここで化学処理とは、表面に付着している不純物を除去する表面処理と粘土の結晶構造に影響を与える処理のいずれをも含む。具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩酸処理、有機物処理等が挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl, Fe, Mg等の陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0031】イオン交換性を利用して、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと置換することにより、層間が拡大した状態の層状物質を得ることも出来る。すなわち、嵩高いイオンが層状構造を支える支柱的な役割を担っており、ピラーと呼ばれる。また、層状物質の層間に別の物質を導入することをインターラーニングという。インターラーニングするゲスト化合物としては、TiCl₄、ZrCl₄等の陽イオン性無機化合物、Ti(O₂)₄、Zr(O₂)₄、PO(O₂)₃、B(O₂)₃、[Rは炭化水素基など]等の金属アルコラート、[Al₁₂O₄(OH)₂₄]⁷⁺、[Zr₄(OH)₁₄]²⁺、[Fe₃O(OOCCH₃)₆]⁺等の金属水酸化物イオン等があげられる。これらの化合物は、單一で用いても、また2種以上共存させて用いてもよい。また、これらの化合物をインターラーニングする際に、Si(O₂)₄、Al(O₂)₅、Ge(O₂)₄等の金属アルコラート等を加水分解して得た重合物、SiO₂等のコロイド状無機化合物等を共存させることもできる。また、ピラーの例としては上記水酸化物イオンを層間にインターラーニングした後に加熱脱水することにより生成する酸化物等があげられる。

【0032】粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物はそのまま用いてもよいし、ボールミル、ふるい分け等の処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後用いても良い。さらに、単独で用いても、上記固体の2種以上を

11

混合して用いても良い。上記の粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物のうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、最も好ましくは、モンモリロナイトである。

【0033】形状は任意のものが用いられるが、水銀圧入法で測定した半径20Å以上の細孔容積が0.1cc/g以上、特には、0.3~5cc/gのものが好ましい。ここで、細孔容積の測定は、水銀ボロシメーターを用いた水銀圧入法により細孔半径として20~30000Åの範囲で測定される。本実施例では(株)島津製作所の「Auto Pore 9200」を用いて測定した。

【0034】また、本発明において[D]成分として用いられる有機アルミニウム化合物の例は、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムメトキシド等のハロゲンあるいはアルコキシ含有アルキルアルミニウム、メチルアルミニノキサン等のアルミニノキサン等であり、この内特にトリアルキルアルミニウムが好ましい。

【0035】[A]成分、[B]成分、[C]成分、及び[D]成分から重合触媒を得るための触媒方法については、[A]、[B]各成分中の遷移金属の和とケイ酸塩ランタノイド化合物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物中の水酸基および[D]成分有機アルミニウム化合物中のアルミニウムのモル比が1:0.1~100000:0.1~100000000になるように、特に1:0.5~10000:0.5~100000で接触反応させるのが好ましい。

【0036】接触は窒素等の不活性ガス中、ペンタン、ヘキサン、ヘブタン、トルエン、キシレン等の不活性炭化水素溶媒中で行ってもよい。接触温度は、-20℃~溶媒の沸点の間で行い、特に室温から溶媒の沸点の間で行うのが好ましい。更に、本発明において、必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物[E]としては、[D]成分と同様の化合物が挙げられる。この際に用いられる有機アルミニウム化合物の量は、[A]、[B]各成分中の遷移金属の和対[E]成分中のアルミニウムのモル比が1:0~10000になるように選ばれる。

【0037】触媒各成分の接触順序は特に限定されない。触媒各成分の接触に際し、または接触の後にポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体、シリカ、アルミナ等の無機酸化物の固体を共存させ、あるいは接触させてよい。上記のような成分[A]、[B]、[C]及び[D]及び必要に応じて[E]の存在下にオレフィンを前重合してもよい。前重合温度は-50~100℃であり、前重合時間は0.1~100時間、好ましくは0.1~50時間程度である。

【0038】この前重合時に必要に応じて用いられる有

12

機アルミニウム化合物としては、[D]成分と同様な化合物が挙げられる。この際に用いられる有機アルミニウム化合物の量は、触媒成分[A]、[B]中の遷移金属の和対[E]成分中のアルミニウムのモル比が1:0~10000になるように選ばれる。前重合に用いられるオレフィンは、重合時に用いられるオレフィンが好ましいが、他のオレフィンを用いてもよい。また、オレフィンを混合して用いることもできる。

【0039】前重合によって生成させる重合体量は、10 [C]成分1gあたり0.001~1000g、好ましくは0.1~300gの範囲である。前重合時に用いられる溶媒は、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘブタン、オクタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン等、あるいは、これらの混合物等である。

【0040】このようにして得られた固体触媒は、洗浄せずに用いてもよく、また洗浄した後に用いてもよい。上記の様なオレフィンが前重合されたオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合を行うに際して、必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物としては、

20 [D]成分と同様な化合物が挙げられる。この際に用いられる有機アルミニウム化合物の量は、触媒成分[A]、[B]中の遷移金属の和対有機アルミニウム化合物中のアルミニウムのモル比が1:0~10000になるように選ばれる。

【0041】上記のようなオレフィン重合用触媒により重合できるオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ベンテン、4-メチル-1-ベンテン、ビニルシクロアルカン、スチレンあるいはこれらの誘導体、2-ブテン、2-ベンテン等の内部オレフィンあるいはこれらの誘導体並びにシクロヘキセン等の環状オレフィンあるいはこれらの誘導体が挙げられる。また、ジエン等のポリエンやメタクリル酸メチル等の官能基含有オレフィンを重合反応時に共存させてもよい。重合は単独重合のほか通常公知のランダム共重合やブロック共重合にも好適に適用できる。

【0042】重合には既知のプロセスを用いることもできる。すなわち、n-ヘキサンのような不活性炭化水素を溶媒としたスラリー重合、液体プロピレンのようなモノマー自身を溶媒とするバルク重合、また、不活性炭化水素や液体プロピレン等の液相が実質的に存在しない気相重合等が用いられる。さらに、これらのプロセスを組み合わせて用いることもできる。反応形式としては、回分式、連続式のいずれでもよい。

【0043】反応は、通常1~2000気圧の圧力下、-50~250℃の範囲で行われ、水素等の公知の分子量調節剤を適宜用いることができる。また、重合温度、分子量調節剤の濃度等を変えて多段階で重合させてよい。なお、本発明の如き成分[A]、[C]及び[D]を含む触媒から得られたポリマーの末端には二重結合が

13

存在しており、その部位を利用して末端修飾やグラフト重合等が可能である。

【0044】

【実施例】次に、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、これら実施例によって制約を受けるものではない。また、図1は本発明に含まれる技術内容の理解を助けるためのフローチャート図であり、本発明はその要旨を逸脱しない限りフローチャート図によって制約を受けるものではない。

【0045】なお、実施例においてメルトフローインデックス (MF1として示す) はASTM-D-1238-57Tに基づき、190°Cで2.16kg荷重により測定した。また、重合体の分子量分布 (Mw/Mn) はGPC (ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー) を用いて測定した。溶媒はジクロロベンゼンであり、操作温度は135°Cであった。

【0046】(実施例1)

(1) 成分【B】の製造

搅拌機、温度計を備えた500m1フラスコに精製N₂シールド、市販Mg (O₂, H₂)₂を5g採取し、Ti (OC₂H₅)₄ 7.4g及びテトラキシシラン4.6gを混合し、搅拌下昇温した。130°Cに昇温後、エタノール8.2gのトルエン溶液を添加した。その後、130°Cで1時間反応させ、黄色スラリー状の反応物を得た。このものに精製トルエン6.3m1を添加した後、-20°Cまで冷却し、-20°CにおいてTiCl₄ 2.5gを添加した。添加後、系内は均一となった。この均一溶液を徐々に50°Cまで昇温したところ、昇温途中より固体の生成が認められた。その後、さらに昇温し、110°Cに達した時、フタル酸ジエチル1.0gを添加して同温度で1時間保持した。次いで室温において精製トルエンで洗浄した後、TiCl₄ 4.2gを添加し、再び110°Cで1時間処理した。その後、室温においてトルエン洗浄を行ない、成分【B】を得た。このもののTi含量は3.0重量%であった。

【0047】(2) 2,2'-チオ-4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-*t*-ブチルジフェノキシチタニウムジクロライドの合成

2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジメチルジフェニルスルフィド400mgのブチルエーテル溶液(20m1)を室温で搅拌しながら、四塩化チタン75.9mgのブチルエーテルスラリー(30m1)を滴下した。室温で5時間搅拌した後、カラスフィルターで褐色沈澱を分取した。その後、この沈澱を減圧乾燥することにより表記化合物を得た。

【0048】(3) 触媒の製造

500m1丸底フラスコに、市販の水銀圧入法で測定した半径20Å以上の細孔容積が0.294cc/gの酸化ランタン30gを採取し、フラスコ内をN₂置換した

14

後、ヘキサン120m1を添加し、スラリーとした。別途、トリメチルアルミニウム2.13gをヘキサン295m1に溶解した。次に、トリメチルアルミニウム溶液を激しく搅拌しながら、室温で酸化ランタンスラリーを滴下した。この時、ガスの発生が見られ、発熱も確認された。その後、2時間搅拌してスラリーを得た。

【0049】これとは別に、充分N₂置換した500m1丸底フラスコに上記(2)で合成した遷移金属化合物を100mg採取し、室温で17.2mMトリメチルアルミニウムのヘキサン溶液121.7m1と30分間接触させた。さらにその後、上記で調製したスラリー94.3m1を添加し、20分間接触させた。その後、乾燥して固体を得た。

【0050】別途、充分にN₂置換した200m1丸底フラスコに(1)で製造した固体成分【B】をチタン原子換算で0.2mmol、上記で製造した固体をチタン原子換算で0.2mmol、及び精製ヘキサン100m1を加え、室温で30分間搅拌して触媒のスラリーを得た。

【0051】(4) エチレンの重合

精製N₂で充分置換した2リットルの誘導搅拌式オートクレーブに、N₂シールド下、室温でトリエチルアルミニウム0.3mmol、精製ヘキサン1リットルを仕込んだ。90°Cに昇温後、水素を0.9kg/cm²導入し、触媒(チタン原子換算で6.0μmol)をエチレンと共に導入し、全圧を10kg/cm²にした。エチレン導入と共にエチレンの吸収が見られるが、全圧を10kg/cm²に保つようエチレンを追加導入し、1時間後にエタノール圧入により重合を停止した。その結果、MF1が0.093g/10分、Mw/Mnが1.0、1であるポリエチレンが167g得られた。遷移金属1gあたりで得られるポリエチレンの量は5.8×10⁵gであった。

【0052】(実施例2)

(1), (2)については実施例1と同様にして行った。

(3) 触媒の製造

500m1丸底フラスコに、市販の水銀圧入法で測定した半径が20Å以上の細孔容積が1.044cc/gのモンモリロナイト(Aldrich社製、Montmorillonite K10) 51gを採取し、フラスコ内をN₂置換した後、ヘキサン207m1を添加し、スラリーとした。別途、トリメチルアルミニウム17.28gをヘキサン135m1に溶解した。次にトリメチルアルミニウム溶液を激しく搅拌しながら、室温でモンモリロナイトスラリーを滴下した。この時、ガスの発生が見られ、発熱も確認された。滴下終了後、2時間搅拌して緑灰色スラリーを得た。

【0053】これとは別に、充分N₂置換した500m1丸底フラスコに上記(2)で合成した遷移金属化合物

を100mg採取し、室温で50mMトリメチルアルミニウムのヘキサン溶液91.4mlと30分間接触させた。さらにその後、上記で調製した緑灰色スラリー40.3mlを添加し、20分間接触させた。その後、乾燥して固体を得た。

【0054】別途、充分にN₂置換した200ml丸底フラスコに(1)で製造した成分[B]をチタン原子換算で0.2mmol、上記で製造した固体をチタン原子換算で0.2mmol、及び精製ヘキサン100mlを加え、室温で30分間攪拌して触媒のスラリーを得た。

【0055】(4)エチレンの重合
精製N₂で充分置換した2リットルの誘導攪拌式オートクレーブに、N₂シール下、室温でトリエチルアルミニウム0.3mmol、精製ヘキサン1リットルを仕込んだ。90℃に昇温後、水素を0.9kg/cm²導入し、触媒(チタン原子換算で6.0μmol)をエチレンと共に導入し、全圧を10kg/cm²にした。エチレン導入と共にエチレンの吸収が見られるが、全圧を10kg/cm²に保つようエチレンを追加導入し、1時間後にエタノール圧入により重合を停止した。その結果、MFIが0.73、Mw/Mnが10.4であるポリエチレンが263g得られた。遷移金属1gあたりで得られるポリエチレンの量は9.2×10⁵gであった。

【0056】(比較例1)

(1)触媒の製造

充分にN₂置換した100ml丸底フラスコに実施例1の(2)で合成した遷移金属化合物を7.6mg採取し、更に実施例1の(1)で製造された成分[B](チタン原子換算で16μmol)、及びトルエン30mlを添加し、室温で攪拌しながらメチルアルミニキサン(分子量1,232;東ソー・アクゾ社製)のトルエン溶液をアルミニウム原子換算で160mmol添加した。添加終了後、室温で1時間攪拌を行ない触媒を得た。

【0057】(2)エチレンの重合

上記(1)で製造した触媒(チタン原子換算で16μmol)を用いた以外は実施例1の(4)と同様にしてエチレンの重合を行なった。その結果、ポリエチレンが18.4g得られた。遷移金属1gあたりで得られるポリエチレンの量は2.4×10⁴gであった。

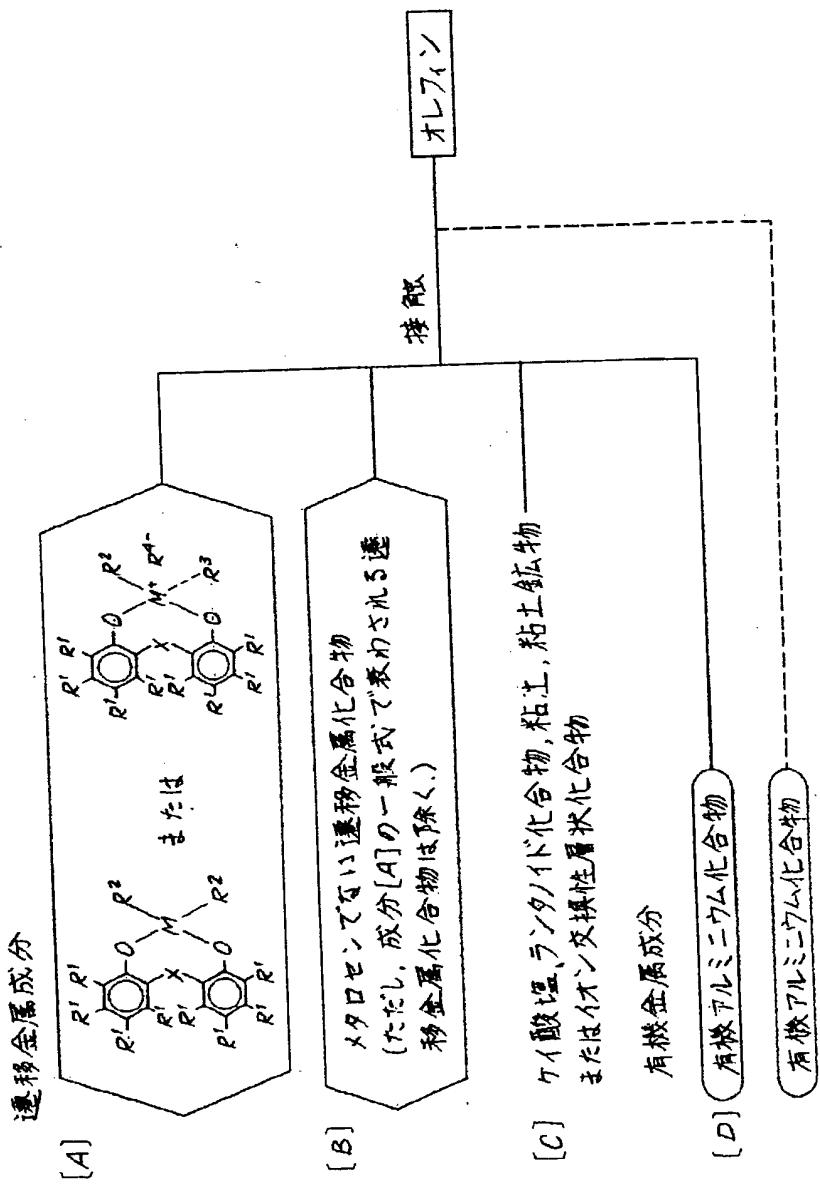
【0058】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、優れた重合活性を有し、しかも分子量分布が広く、成形性に優れたオレフィン重合体の製造方法が提供される。従って、本発明の工業的価値は顯著である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一態様を示すフローチャート図である。

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 鈴木 亨
神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 清水 史彦
神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内